

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-194560

(43) 公開日 平成9年(1997)7月29日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/44	NDW		C 0 8 G 18/44	NDW
18/61	NEM		18/61	NEM
18/62	NEN		18/62	NEN

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-3389

(22) 出願日 平成8年(1996)1月11日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 渡瀬 貴則

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 辺見 昌弘

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 湿気硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐久性、特に耐候性に優れ、塗料、接着剤、シーラント等に適用可能であり、特に防錆用などの重防食塗料用途に適した湿気硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール、および、シリコンポリオールから選ばれる少なくとも一種のポリオールをポリイソシアネートとして反応させて得られる変性ポリイソシアネートを含有させる。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール、および、シリコンポリオールから選ばれる少なくとも一種のポリオールをポリイソシアネートとして反応させて得られる変性ポリイソシアネートを含有することを特徴とする湿気硬化性組成物。

【請求項2】 変性ポリイソシアネートの一分子あたりの残存イソシアネート基の平均値が2.2～3.0であることを特徴とする請求項1に記載の湿気硬化性組成物。

【請求項3】 変性ポリイソシアネートの含有量が湿気硬化性組成物全体の20～80重量%であることを特徴とする請求項1に記載の湿気硬化性組成物。

【請求項4】 ポリカーボネートポリオールが脂肪族系ポリカーボネートポリオールであることを特徴とする請求項1に記載の湿気硬化性組成物。

【請求項5】 ポリカーボネートポリオールが脂肪族系ポリカーボネートジオールであることを特徴とする請求項1に記載の湿気硬化性組成物。

【請求項6】 アクリルポリオールがアクリルジオールであることを特徴とする請求項1に記載の湿気硬化性組成物。

【請求項7】 シリコンポリオールがアルキル置換シリコンポリオールであることを特徴とする請求項1に記載の湿気硬化性組成物。

【請求項8】 脂肪族ポリエステルポリオールをポリイソシアネートと反応させて得られる脂肪族ポリエステルポリオール変性ポリイソシアネートを含有することを特徴とする請求項1に記載の湿気硬化性組成物。

【請求項9】 脂肪族ポリエステルポリオールの主成分がポリカプロラクトン系ポリオール樹脂であることを特徴とする請求項8に記載の湿気硬化性組成物。

【請求項10】 脂肪族ポリエステルポリオールが一分子中に3個以上の水酸基を持つ脂肪族ポリエステルポリオールであることを特徴とする請求項8に記載の湿気硬化性組成物。

【請求項11】 ポリイソシアネートが脂肪族ジイソシアネート又はその重付加物であることを特徴とする請求項1に記載の湿気硬化性組成物。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、塗料、接着剤、シーラント等に適用可能な湿気硬化性組成物に関し、特に、耐久性、耐候性に優れ、重防食塗料用途に適した湿気硬化性組成物に関する。

**【0002】**

【従来の技術】従来、ポリウレタン樹脂は、ゴム弾性・耐摩耗性・耐久性・耐候性・基材との接着性に優れていることから、塗料・シーラント・床剤・壁剤・防水剤または接着剤用途に利用されてきた。これらポリウレタン

樹脂は、一液型と二液型が知られている。このうち、一液型ウレタン樹脂である有機イソシアネート化合物からなる湿気硬化性ポリウレタン樹脂は、アクリルウレタン系などの二液型のような施工現場での二液混合の煩わしさがなく、かつ空気中の水分と速やかに反応・硬化するため、塗料・シーラント・床剤・壁剤・防水剤および接着剤用途に広く使われている。

【0003】これまで、一液型湿気硬化性ウレタン樹脂として、種々のポリオールとポリイソシアネートから合成したものが提案されている。これらのポリオールとしては、低分子ポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールなどが用いられてきた。特に、脂肪族ポリエステルポリオールは、顔料の分散性、初期の光沢に優れ、ポリエーテル系よりも耐候性に優れていることから、主として上塗塗料用樹脂成分として用いられてきた。しかしながら、脂肪族ポリエステルポリオールを用いた湿気硬化性ウレタン樹脂は、耐水性が悪く、長期の耐候性が不十分であるという問題点があった。

**【0004】**

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者らは、従来の湿気硬化性ウレタン樹脂の耐水性、耐久性、耐候性を改良し、塗料、接着剤、シーラント等に適用可能な湿気硬化性組成物、特に、重防食塗料用途に適した耐久性、耐候性に優れた湿気硬化性組成物を提供することを目的とする。

**【0005】**

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは上記目的を達成するために、耐候性、耐光性、耐水性に優れたポリオールであるポリカーボネートポリオール、アクリルポリオールおよびまたはシリコンポリオールなどとポリイソシアネート化合物を反応させ、高耐候性成分を主構造として有する変性ポリイソシアネートを合成し、かかる変性ポリイソシアネート単独、あるいは従来の脂肪族ポリエステルポリオールから得られる脂肪族ポリエステルポリオール変性ポリイソシアネートと共存したものを主成分とする湿気硬化性組成物によって、耐候性、耐光性、耐水性に優れた塗膜・シーラント・接着層などが得られることを見出し、本発明に到達した。

【0006】すなわち、本発明は、ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール、および、シリコンポリオールから選ばれる少なくとも一種のポリオールをポリイソシアネートとして反応させて得られる変性ポリイソシアネートを含有することを特徴とする湿気硬化性組成物である。

**【0007】**

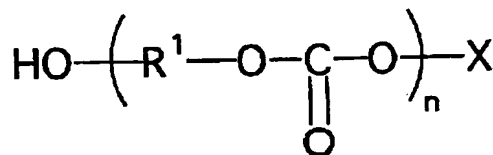
【発明の実施の形態】本発明の湿気硬化性組成物の変性ポリイソシアネート合成に用いられるポリオールとしては、ポリカーボネートポリオール類、アクリルポリオール類、シリコンポリオール類が用いられる。

【0008】本発明で用いられるポリカーボネートポリ

オールとしては、下記一般式(1)で示される構造を有するポリオールが好ましく用いられる。

【0009】

【化1】



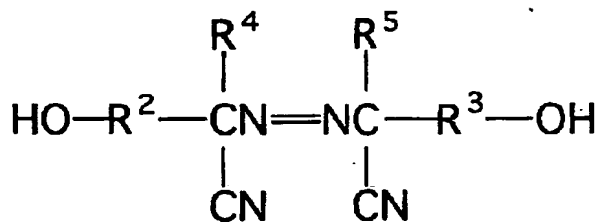
ここで、式中、Xは炭化水素系基、nは自然数、R<sup>1</sup>は、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基などの直鎖アルキレン基、イソプロピレン基、sec-ブチレン基、tert-ブチレン基などの分岐状アルキレン基、1, 1-シクロヘキシレン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 3-シクロヘキシレン基、または、1, 4-シクロヘキシレン基などの脂環式炭化水素系基、フェニレン基、ナフチレン基などのアリレン基、オキシメチレン基、オキシプロピレン基などのエーテル基、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなどのビスフェノール型骨格、などを示し、それぞれ一回以上の繰り返し構造を示す場合もある。また、R<sup>1</sup>は、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン基、シアノ基、カルボキシ基、スルホン酸基、ニトロ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基などの各種置換基で置換されたものであっても良い。また、さらに、R<sup>1</sup>は、ビニレン基などの不飽和基やカルボニル基、カルボキシ基、エーテル基、チオエーテル基、ウレタン基、ウレア基、チオウレア基等を末端、両末端、内部または繰り返し単位中に一個または複数個含んでいても全く何ら差し支えない。また、R<sup>1</sup>は、それぞれ同一のものでよいし、異なるもので

あってもよい。なお、この中では、耐候性、特に耐黄変性に優れたポリカーボネートポリオールとして、直鎖アルキレン基である脂肪族系ポリカーボネートポリオールがより好ましく用いられる。さらに本発明の湿気硬化性樹脂を上塗塗料として用いる場合、柔軟性・塗布性・非晶性・透明性・高光沢性保持の点から、脂肪族系ポリカーボネートポリオールの分子量は、300~2000が好ましく、さらに好ましくは500~1500のものが用いられる。

【0010】本発明で用いられるアクリルポリオールは、その種類は特に限定されるものではないが、好ましくは、アクリルジオールが用いられる。このようなアクリルジオールの具体例としては、各種アクリル酸系モノマー、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソブチルなどのアクリル酸エステル類を重合する際に、下記一般式(2)または(3)で示される化合物等の含水酸基開始剤・停止剤および/または連鎖移動剤を用いて得られる両末端OH基変性アクリルジオールが好ましく用いられる。

【0011】

【化2】



【化3】



ただし、式中、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>は、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基などの直鎖アルキレン基、イソプロピレン基、sec-ブチレン基、tert-ブチレン基などの分岐状アルキレン基、1, 1-シクロヘキシレン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 3-シクロヘキシレン基または1, 4-シクロヘキシレン基などの

脂環式炭化水素系基、フェニレン基、ナフチレン基などのアリレン基、オキシメチレン基、オキシプロピレン基などのエーテル基、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなどのビスフェノール型骨格などの一回以上の繰り返し構造、さらに、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン基、シアノ基、カルボキシ基、スルホン酸基、ニトロ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基などの各種置換基で置換されたものであっても良く、また、ビニレン基などの不飽和基やカルボニル基、カルボキシ基、エーテル基、チオエーテル基、ウレタン基、ウレ

ア基、チオウレア基等を末端、両末端、内部または繰り返し単位中に一個または複数個含んでも全く何ら差し支えない。また、これら $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^6$ および $R^7$ は、それぞれ同一のものでよいし、異なるものであってもよい。さらに、式中、 $R^4$ および $R^5$ は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基などの直鎖アルキル基、イソプロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などの分岐状アルキル基、シクロヘキシル基などの脂環式炭化水素系基、フェニル基、ナフチル基などのアリル基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基などのアルコキシ基またはフェノキシ基、ベンジル基、フェネチル基などのアラールキル基、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン基、シアノ基であり、さらにこれらが、ハロゲン基、シアノ基、カルボキシル基、スルホン酸基、ニトロ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基などの各種置換基で置換されたものであってもよい。さらに、 $R^4$ および $R^5$ は、ビニレン基などの不飽和基やカルボニル基、カルボキシル基、エーテル基、チオエーテル基、ウレタン基、ウレア基、チオウレア基等を内部または繰り返し単位中に一個または複数個含んでも全く何ら差し支えない。また、 $R^4$ および $R^5$ は、それぞれ同一のものでよいし、異なるものであってもよい。なお、これらの含水酸基開始剤・停止剤および/または連鎖移動剤は単独で用いられるだけでなく、2種以上の混合物として用いても何等差し支えない。

【0012】本発明で用いられるシリコンポリオールとしては、主鎖がSi-O結合の繰り返し構造からなるシリコンオイル、シリコンレジン、シリコンエーテル変性またはアルコール変性したものが好適に用いられる。なお、主鎖中のSi原子の置換基は特に限定されるものではないが、通常、メチル基、エチル基等のアルキル基やフッ素、塩素、臭素などのハロゲン基、シアノ基、カルボキシル基、スルホン酸基、ニトロ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基などの各種置換基で置換されたものが用いられるが、Si原子と置換基間の結合の安定性、シリコンポリオール変性ポリイソシアネートの安定性、湿気硬化性組成物の安定性、塗料・シーラント・床剤・壁剤・防水剤または接着剤等の耐久性および耐候性などの諸物性から、メチル基、エチル基等のアルキル基がより好ましく用いられる。また、主鎖中にビニレン基などの不飽和基やカルボニル基、カルボキシル基、エーテル基、チオエーテル基、ウレタン基、ウレア基、チオウレア基等を末端、両末端、内部または繰り返し単位中に一個または複数個含んでも全く何ら差し支えない。

【0013】本発明で用いられるこれらのポリオールの分子量としては、200~10000、好ましくは300~5000、さらに好ましくは300~3000のポリオールが用いられる。なお、これらのポリオールは単独で用いられるだけでなく、2種以上の混合物として用いても何等差し支えない。

【0014】本発明の湿気硬化性組成物の変性イソシアネートは、上記ポリオールとポリイソシアネートから合成される。これらの合成に用いられるポリイソシアネートとしては、例えば、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1, 2-プロピレンジイソシアネート、1, 2-ブチレンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナートメチルカプロエート等の脂肪族ジイソシアネート、1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサジイソシアネート、3-イソシアナートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチル-2, 4-シクロヘキサジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサジイソシアネート、1, 4-ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、1, 3-ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン等のシクロアルキレン系ジイソシアネート、*m*-フェニレンジイソシアネート、*p*-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネートと2, 6-トリレンジイソシアネートの混合物、4, 4'-トルイジンジイソシアネート、4, 4'-トルイジンジイソシアネート、ジアニジンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 4-キシリレンジイソシアネート、1, 3-キシリレンジイソシアネートと1, 4-キシリレンジイソシアネートの混合物、 $\omega$ ,  $\omega$ '-ジイソシアネート-1, 4-ジメチルベンゼン、1, 3-または1, 4-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルイソシアナートメチル)ベンゼン等の芳香族脂肪族ジイソシアネート、トリフェニルメタン-4, 4', 4''-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアネートベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアネートトルエン等のトリイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジメチルメタン2, 2', 5, 5'-テトライソシアネート等のテトライソシアネートが好適に用いられる。また、トリレンジイソシアネートの二量体が三量体となったもの等の上記のイソシアネート化合物からなる重合ポリイソシアネート、ポリフェニルポリメチレンポリイソシアネートなどのポリイソシアネート類も好ましく用いられる。また、これらの化合物は単独で用いられるだけでなく、2種以上の混合物として用いても何等差

し支えない。

【0015】本発明の湿気硬化性組成物において、変性ポリイソシアネート一分子あたりの残存イソシアネート基が多すぎると貯蔵時の安定性が悪くなる傾向があり、一方少なすぎると塗膜等が硬化不良および／あるいは耐久性不良となる傾向があるので、残存イソシアネート基は、一分子あたり2.2～3.0が好ましく、より好ましくは2.3～2.9、さらに好ましくは2.4～2.8である。

【0016】本発明の湿気硬化性組成物において、変性ポリイソシアネートの含有量は、特に限定されるものではないが、好ましくは、湿気硬化性組成物全体の20～80重量%、より好ましくは、湿気硬化性組成物全体の30～70重量%である。

【0017】本発明の湿気硬化性組成物の変性ポリイソシアネート合成に用いられるポリオールに、必要に応じて、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリブタジエンポリオールおよびポリイソブレンポリオールなどを添加することができる。

【0018】このようなポリエーテルポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリストール等を開始剤として得られるエチレンオキシド、プロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの混合物およびテトラヒドロフランの開環重合体などが挙げられる。

【0019】また、ポリエステルポリオールとしては、マレイン酸・フマル酸・コハク酸・アジピン酸・セバシン酸・アゼライン酸・フタル酸・イソフタル酸・テレフタル酸およびトリメリット酸等の2または3塩基酸と2～4価の多価アルコールとの縮合体が挙げられる。かかる多価アルコールの具体例は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,5-ペンテングリコール、1,6-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、デカメチレングリコール、2,4,4-トリメチル-1,3-ペンタングリコール、シクロヘキサングリコール、シクロヘキサメタノール、キシリレングリコール、ヒドロキノビス(ヒドロキシエチルエーテル)、水添ビスフェノールA、トリメチロールプロパン、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ヒマシ油等が挙げられる。また、高級脂肪酸類、例えば、ヤシ油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、綿実油脂肪酸、キリ油脂肪酸、ダイマー酸、水添ダイマー酸およびヒマシ油脂肪酸等を酸成分中において配合し、油変性ポリエステルポリオールとしたものを用いることができる。

【0020】さらに、ポリエーテルエステルポリオールとしては、上記ポリエーテルポリオールと多塩基酸を反

応させてポリエステル化したものや、分子内にポリエーテルおよびポリエステルの両セグメントを有するもの、例えば、エポキシ化合物と酸無水物との開環共重合によって得られるポリオールなどが挙げられる。

【0021】本発明の湿気硬化性組成物において、必要に応じて、湿気硬化性組成物を十分に硬化せしめるために各種添加剤を加えることができる。さらに、湿気硬化性組成物の硬化度向上、硬化塗膜・シーラント・接着層等の諸物性、特に耐久性および耐候性の保持・向上の目的で、添加することも好ましい。このような添加剤としては、硬化触媒、溶剤、界面活性剤、安定剤、耐候性向上剤、耐光性向上剤、酸化防止剤などが挙げられる。

【0022】本発明の湿気硬化性組成物に好適に添加される硬化触媒としては、三級アミンおよび金属触媒などが挙げられる。

【0023】このような三級アミンの具体例としては、例えば、トリエチレンジアミン、N, N, N', N', N'-ペンタメチルジプロピレントリアミン、N, N, N', N', N'-ペンタメチルジエチレントリアミン、N, N, N', N', N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、ビス(ジメチルアミノメチル)エーテル、2-(N, N'-ジメチルアミノ)エチル-3-(N, N'-ジメチルアミノ)プロピルエーテル、N, N'-ジメチルシクロヘキシルアミン、N, N'-ジシクロヘキシルメチルアミン、メチレンビス(ジメチルヘキシル)アミン、N, N'-ジメチルセチルアミン、N, N'-ジメチルドデシルアミン、N, N'-ジメチルヘキサデシルアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-ブタンジアミン、N, N'-ジメチルベンジルアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-(2-ジメチルアミノ)モルホリン、4, 4'-オキシジエチレンジメチルモルホリン、N, N'-ジエチルピペラジン、N, N'-ジメチルピペラジン、N-メチル-N'-ジメチルピペラジン、2, 4, 6-トリ(ジメチルアミノメチル)フェノール、テトラメチルグワジニン、3-ジメチルアミノ-N, N'-ジメチルプロピオンアミド、N, N, N', N'-テトラ(3-ジメチルアミノプロピル)メタンジアミン、N, N'-ジメチルアミノエタノール、エトキシ化ヒドロキシルアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-ジアミノ-2-プロパノール、N, N, N'-トリメチルアミノエタノールアミン、1, 4-ビス(2-ヒドロキシプロピル)2-ピペラジン、1-(2-ヒドロキシプロピル)イミダゾール、3, 3'-ジアミノ-N-メチルジプロピルアミン、1, 8-ジアゾビシクロ[5.4.0]-ウンデセン-7、N-メチル-N'-ヒドロキシエチルピペラジンなどが挙げられる。このうち、好ましくは、ビス(ジメチルアミノメチル)エーテル、2-(N, N'-ジメチルアミノ)プロピルエーテル、トリエチルアミン、N-(2-ジメチルアミノエチ

ル) モルホリン、3-ジメチルアミノ-N, N-ジメチルプロピオンアミド、N, N-ジメチルアミノエタノールが用いられ、さらに好ましくは、トリエチレンジアミンが用いられる。なお、これらの三級アミンは、単独または2種以上の混合物として用いられる。

【0024】また、これらの三級アミンの添加量は、本発明の湿気硬化性組成物の樹脂固形分に対して、0.05～3重量%、好ましくは、0.1～2重量%が適量である。三級アミンの添加量が0.05重量%以下では、ポリオールとポリイソシアネートのウレタン化反応が十分完結しないので、未反応のポリイソシアネートが多量に該組成物中に残留し、該組成物によって得られる塗膜・シーリング物・接着層の硬化不良、耐久性不良の原因となる傾向がある。特に、該組成物を各種上塗り塗料用材料として用いる場合には、その光沢保持率の低下および黄変・色度変化の主要因となるので好ましくない。また、三級アミンの添加量が3重量%以上では、ポリオールとポリイソシアネートのウレタン化反応において、反応系中のイソシアネート基が過剰に反応してゲル化がおきるので、本発明の湿気硬化性組成物の収率が悪化する傾向がある。また、本発明の硬化性組成物を各種上塗り塗料として用いる場合、過剰量の三級アミンは、黄変・色度変化の要因となる傾向があり、注意が必要である。

【0025】また、本発明の湿気硬化性組成物は、好ましくは金属触媒が添加される。このような金属触媒の具体例としては、例えば、硝酸ビスマス、2-エチルヘキソン酸鉛、安息香酸鉛、オレイン酸鉛、ナトリウムトリクロロフェノレート、プロピオン酸ナトリウム、酢酸リチウム、オレイン酸カリウム、テトラブチル錫、塩化錫、トリブチル錫シアネート、オクチル酸錫、酒石酸錫、ジブチル錫ジ(2-エチルヘキサエート)、ジブチル錫ジラウリエート、ジブチル錫ジイソオクチルマレエート、ジブチル錫ジブトキシド、ジブチル錫ジブトキシド、ジブチル錫ビス(オフェニルフェノエート)、ジブチル錫ビス(アセチルアセトネート)、ジ(2-エチルヘキシル)錫オキシド、四塩化チタン、二塩化ジブチルチタン、テトラブチルチタネート、三塩化ブトキシチタン、三塩化鉄、2-エチルヘキソン酸鉄(III)、アセチルアセトン鉄(III)、フェロセン、三塩化アンチモン、五塩化アンチモン、二塩化トリフェニルアンチモン、トリフェニルアンチモン、硝酸ウラン、硝酸カドミウム、ジエチルジチオリン酸カドミウム、安息香酸コバルト、2-エチルヘキソン酸コバルト、硝酸トリウム、トリフェニルアルミニウム、オレイン酸アルミニウム、ジフェニル水銀、2-エチルヘキソン酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛、ニッケロセン、ヘキサカルボニルモリブデン、硝酸セリウム、三塩化バナジウム、2-エチルヘキソン酸銅、酢酸銅、2-エチルヘキソン酸マンガン、2-エチルヘキソン酸ジルコニウム、トリフェニル砒素、三塩化砒素、三フッ化ホウ素-ジエチルエーテル錯体、ビリ

ジンボラン、酢酸カルシウム、酢酸バリウム等が挙げられる。また、本発明の湿気硬化性組成物にさらに好ましく添加される金属触媒としては、イソシアネート基と水酸基との反応において触媒作用を示す有機錫化合物が挙げられる。具体的には、例えば、テトラ-n-ブチル-1, 3-ジアセチルオキシジスタノキサン、テトラ-n-プロピル-1, 3-ジアセチルオキシジスタノキサン、テトラ-n-プロピル-1-クロロ-3-ジアセチルオキシジスタノキサン、テトラ-n-ブチル-1-クロロ-3-ジアセチルオキシジスタノキサン、テトラメチル-1, 3-ジアセチルオキシジスタノキサン、テトラ-n-ブチル-1, 3-ジアクリルオキシジスタノキサン、テトラ-n-ブチル-1, 3-ジオレイルオキシジスタノキサン、テトラ-n-ブチル-1, 3-ジホルミルオキシジスタノキサン、テトラ-n-ブチル-1, 3-ジステアリルオキシジスタノキサン、テトラ-n-ブチル-1, 3-ジフェニルアセチルオキシジスタノキサン、テトラ-n-ブチル-1, 3-ジイソシアノオキシジスタノキサン、テトラ-n-ブチル-1-アセチルオキシ-3-ヒドロキシジスタノキサン、テトラ-n-プロピル-1-アセチルオキシ-3-ヒドロキシジスタノキサン、テトラ-n-プロピル-1-アセチルオキシ-3-ヒドロキシジスタノキサン、テトラメチル-1-アセチルオキシ-3-ヒドロキシジスタノキサン、テトラ-n-ブチル-1, 3-ジクロロジスタノキサン、テトラメチル-1, 3-ジクロロジスタノキサン、テトラ-n-ブチル-1, 3-ジプロポキシジスタノキサン、テトラ-n-プロピル-1, 3-ジプロポキシジスタノキサン、テトラ-n-ブチル-1-プロポキシ-3-アセチルオキシジスタノキサン、テトラ-n-プロピル-1-ヒドロキシ-3-エトキシオキシジスタノキサン、1, 1-ジブチル-3, 3-ジプロピル-1-ヒドロキシ-3-アセチルオキシジスタノキサン、1, 3-ジプロピル-1, 3-ジブチル-1-クロロ-3-ヒドロキシジスタノキサン等が挙げられる。なお、これらの金属触媒は、単独または2種以上の混合物として用いられる。さらに好ましくは、オクチル酸錫、ジブチル錫ジラウリエート、ジスタキノサン類の有機錫化合物が用いられる。

【0026】また、金属触媒の添加量は、本発明の湿気硬化性組成物の樹脂固形分に対して、0.001～5重量%、好ましくは、0.01～1重量%、さらに好ましくは0.01～0.1重量%が適量である。金属触媒の添加量が0.001重量%以下では、ポリオールとポリイソシアネートのウレタン化反応が十分完結せず未反応のポリイソシアネートが多量に該組成物中に残留し、該組成物によって得られる塗膜・シーリング物・接着層の硬化不良、耐久性不良となる傾向がある。特に、該組成物を各種上塗り塗料用材料として用いる場合には、その光沢保持率の低下および黄変・色度変化の主要因となる

ので好ましくない。また、金属触媒の添加量が5重量%以上では、ポリオールとポリイソシアネートのウレタン化反応において、反応系中のイソシアネート基が過剰に反応してゲル化をおこすので、本発明の湿気硬化性組成物が収率が低下する傾向がある。また、本発明の湿気硬化性組成物を各種上塗り塗料として用いる場合、過剰量の金属触媒は、黄変・色度変化の要因となる傾向があり、注意が必要である。

【0027】また、本発明の湿気硬化性組成物には、組成物の流動性・塗布性および充填性、または、硬化塗膜・接着層・シーラントの均一性を向上させるために有機溶剤が好ましく添加される。有機溶剤の添加により、塗装・接着剤塗布、シーラントの充填等を容易にすることができる。このような有機溶剤としては、本発明の湿気硬化組成物の主成分である変性ポリイソシアネートの未反応のイソシアネート基の反応性を保つために、活性水素を有しない有機溶媒が好ましく、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート等のエステル類、アセトン・メチルエチルケトン・メチルイソブチルケトン等のケトン類、ベンゼン・トルエン・キシレン等の芳香族炭化水素類、テトラヒドロフラン・ジオキサン・トリオキサン等の環状エーテル類などが好ましく用いられる。これらの有機溶剤の中でも、アセトン、セロソルブアセテート、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等はさらに好ましく用いられる。なお、これらの有機溶剤は、単独、または、2種以上混合して用いることができる。

【0028】本発明の湿気硬化性組成物には、各種紫外線吸収剤、酸化防止剤を添加して、硬化塗膜・シーラント・接着層等の耐候性、耐光性、耐酸化劣化性を向上させることができる。さらに、紫外線吸収性、あるいは、酸化防止性を有するモノマを共重合することもできる。これらの各種紫外線吸収剤、酸化防止剤としては、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、フェニルベンゾエート系紫外線吸収剤、ヒンダードアミノ基系酸化防止剤が挙げられる。これらの添加剤は、0.5～20重量%の範囲で使用することが好ましい。0.5重量%未満の場合には添加効果が認められず、また、20重量%を越える場合には、耐熱性、機械的強度などが低下する傾向がある。

【0029】さらに、本発明の湿気硬化性組成物、および本発明の湿気硬化性組成物を主成分とする塗料・シーラント・床剤・壁剤・防水剤・接着剤等に、各種の添加剤や各種改良剤を含有させることも可能である。表面平滑性を改良する目的で各種の界面活性剤添加剤を添加することが可能であり、具体的には、シリコン系化合物、フッ素系界面活性剤、有機界面活性剤などが使用できる。また、各種エポキシ樹脂、メラミン樹脂、アミド樹脂などにより種々の実用特性を改良することも可能である。さらに、硬化促進や低温硬化などを可能とする目的

で、上記の三級アミンや金属触媒以外の各種の硬化剤を併用してもよい。これらの硬化剤の具体例としては、各種の有機酸およびそれらの酸無水物、窒素含有有機化合物、各種金属錯化合物、あるいは金属アルコキシド、さらにはアルカリ金属の有機カルボン酸塩、炭酸塩などの各種塩、さらには、過酸化物、アゾビスイソブチロニトリルなどのラジカル重合開始剤などが挙げられる。これらの硬化剤は2種以上混合して使用することも可能である。

【0030】本発明の湿気硬化性組成物を主成分とする塗料は、上塗り・中塗り・下塗りいずれにも用いられ、特に、上塗り用塗料として、より具体的には、一層塗り・2層以上の多層への上塗りなどとして好ましく用いられる。また、本発明の湿気硬化性組成物を主成分とする塗料は、刷毛塗り、浸漬塗り、ロール塗り、スプレー塗装、スピン塗装、流し塗りなどの通常行なわれる塗布方法により容易に使用可能である。

【0031】本発明の湿気硬化性組成物を主成分とする塗料の塗布にあたっては、清浄化、密着性、耐水性等の向上を目的として各種の前処理を施してもよい。これらの目的の前処理としては、好ましくは、通常のケレン処理が用いられるが、活性化ガス処理、薬品処理、紫外線処理なども可能である。これらの前処理は、連続的または段階的に併用して実施することも十分可能である。また、これらの前処理は連続的、または段階的に併用して実施することも十分可能である。

【0032】

【実施例】以下、本発明を実施例をもとにさらに具体的に説明する。

【0033】諸特性は以下のように測定した。

【0034】(a) 光沢値

JIS Z 8741「鏡面光沢度測定方法」規定に従い、日理商事(株)製、ポータブルグロスメーターGMX-202を用いて鏡面光沢率を測定し、光沢率とした。

【0035】(b) 色度・色差

JIS Z 8809「色差表示方法」規定の $L^* a^* b^*$ 座標系の色度 $E = (L^*, a^*, b^*)$ を本発明の色度とした。また、本発明の色差は、前記基準で定めた各色度について、 $L^* a^* b^*$ 座標系上での距離すなわち、 $((L^2 - L^1)^2 + (a^2 - a^1)^2 + (b^2 - b^1)^2)^{1/2}$ とし、いずれもスガ試験機(株)製、SMコンピューターを用いて測定した。

【0036】(c) 耐溶剤性・耐キシレンラビング性  
キシレンを含浸させたガーゼで表面をラビングし、その時の光沢変化を目視により評価した。

【0037】(d) 接着性

JIS K 5400「塗料一般試験方法」規定の基盤目法、基盤目テープ法に基づき、塗膜剥離の有無を調べ、接着性の程度を判定した。

## 【0038】実施例1

まず、イソホロンジイソシアネート250g、ジブチルチンジラウリレート0.25g、トリエチレンジアミン2.5g、キシレン250gを室温で混合し、均一な溶液を調整した(以下、溶液(I)とする)。一方で、ポリカーボネートジオール(ダイセル化学工業(株)製、商品名"ブラクセルCD-205";分子量500)100g、ポリカプロラクトントリオール(ダイセル化学工業(株)製、商品名"ブラクセル303";分子量300)70gをキシレン150gに溶解し、均一な溶液を調整した(以下、溶液(II)とする)。得られた溶液(I)を攪拌下で90℃に昇温し、溶液(II)を滴下した。滴下終了後、90℃下で5時間攪拌下で熟成し、ウレタン化反応を完全に終結させ、未反応のイソシアネート基を有する湿気硬化性組成物を得た。

【0039】得られた湿気硬化性組成物を減圧下で固形分80%まで濃縮した後、ケレン処理を施した鉄板上に塗布し室温で一昼夜放置したところ、耐キシレンラビング性および接着性に優れた塗膜を得た。この鉄板上に塗布した塗膜の初期光沢値は、95%であった。また、この塗膜付きの鉄板についてサンシャインウエザオメーターによって耐候性試験を行ったところ、1000時間経過後の光沢値は80%であり、塗膜生成直後と耐候性試験1000時間経過後の色差は1.0であった。また、塗膜表面の形状は塗膜生成直後と大差なく、十分平滑であった。

## 【0040】実施例2

まず、イソホロンジイソシアネート250g、ジブチルチンジラウリレート0.25g、トリエチレンジアミン2.5g、キシレン250gを室温で混合し、均一な溶液を調整した(以下、溶液(I)とする)。一方で、ポリカーボネートジオール(ダイセル化学工業(株)製、商品名"ブラクセルCD-205";分子量500)100gをキシレン100gに均一に溶解した溶液(以下、溶液(II)とする)、およびポリカプロラクトントリオール(ダイセル化学工業(株)製、商品名"ブラクセル303";分子量300)70gをキシレン70gに均一に溶解した溶液(以下、溶液(III)とする)を、それぞれ調整した。得られた溶液(I)を攪拌下で90℃に昇温し、まず溶液(II)を滴下した。溶液(II)の滴下終了後の溶液に、さらに90℃下で溶液(III)を滴下した。溶液(II)の滴下終了後、90℃下で5時間攪拌下で熟成し、ウレタン化反応を完全に終結させ、未反応のイソシアネート基を有するジおよびトリイソシアネートの混合物を含む湿気硬化性組成物800gを得た。

【0041】得られた湿気硬化性組成物を減圧下で固形分80%まで濃縮した後、ケレン処理を施した鉄板上に塗布し室温で一昼夜放置したところ、耐キシレンラビング性および接着性に優れた塗膜を得た。この鉄板上に塗

布した塗膜の初期光沢値は、94%であった。また、この塗膜付きの鉄板についてサンシャインウエザオメーターによって耐候性試験を行ったところ、1000時間経過後の光沢値は82%であり、塗膜生成直後と耐候性試験1000時間経過後の色差は0.9であった。また、塗膜表面の形状は塗膜生成直後と大差なく、十分平滑であった。

## 【0042】実施例3

実施例1のポリカーボネートジオール100gに換えて、ポリカーボネートジオール(日本ポリウレタン工業(株)製、商品名"ニッポラン981";分子量約1000)150gを用いて、実施例1と同様の操作により湿気硬化性組成物および耐キシレンラビング性および接着性に優れた塗膜を鉄板上に得た。この鉄板上に塗布した塗膜の初期光沢値は、95%であった。また、この塗膜付きの鉄板についてサンシャインウエザオメーターによって耐候性試験を行ったところ、1000時間経過後の光沢値は82%であり、塗膜生成直後と耐候性試験1000時間経過後の色差は0.9であった。また、塗膜表面の形状は塗膜生成直後と大差なく、十分平滑であった。

## 【0043】実施例4

まず、アクリル酸n-ブチル64gにアゾビスブチロニトリル1.64gを均一に溶解し、得られた溶液をビス(2-ヒドロキシエチル)ジスルフィド153g中に、100℃下で攪拌しながら徐々に滴下した。滴下終了後、さらに同一温度で1時間熟成し、重合反応を完結させ、十分精製・脱水した後、分子量約4500の両末端OH変性アクリルポリマー、すなわちポリアクリルジオール217gを得た。

その後、実施例1のポリカーボネートジオール100gに換えて、得られたポリアクリルジオール200gを用いて、実施例1と同様の操作により湿気硬化性組成物および耐キシレンラビング性および接着性に優れた塗膜を鉄板上に得た。この鉄板上に塗布した塗膜の初期光沢値は、95%であった。また、この塗膜付きの鉄板についてサンシャインウエザオメーターによって耐候性試験を行ったところ、1000時間経過後の光沢値は82%であり、塗膜生成直後と耐候性試験1000時間経過後の色差は0.9であった。また、塗膜表面の形状は塗膜生成直後と大差なく、十分平滑であった。

## 【0044】実施例5

実施例1のポリカーボネートジオール100gに換えて、ポリシロキサンジオール(東レ・ダウコーニング・シリコン(株)製、商品名"SF8427"、分子量約2400)200gを用いて、実施例1と同様の操作により湿気硬化性組成物および耐キシレンラビング性および接着性に優れた塗膜を鉄板上に得た。この鉄板上に塗布した塗膜の初期光沢値は、95%であった。また、この塗膜付きの鉄板についてサンシャインウエザオメー



ターによって耐候性試験を行ったところ、1000時間経過後の光沢値は82%であり、塗膜生成直後と耐候性試験1000時間経過後の色差は0.9であった。また、塗膜表面の形状は塗膜生成直後と大差なく、十分平滑であった。

#### 【0045】実施例6

実施例1のポリカーボネートジオール100gに換えて、ポリシロキサンジオール（商品名 SF8427 東レ・ダウコーニング・シリコン（株）製 分子量約2400）30gとポリカプロラクトンジオール（商品名 プラクセル205 ダイセル化学工業（株）製；分子量500）85gの混合物を用いて、実施例1と同様の操作により湿気硬化性組成物および耐キシレンラビング性および接着性に優れた塗膜を鉄板上に得た。この鉄板上に塗布した塗膜の初期光沢値は、95%であった。また、この塗膜付きの鉄板についてサンシャインウエザオメーターによって耐候性試験を行ったところ、1000時間経過後の光沢値は82%であり、塗膜生成直後と耐候性試験1000時間経過後の色差は0.9であった。また、塗膜表面の形状は塗膜生成直後と大差なく、十分平滑であった。

#### 【0046】実施例7

実施例1と同様の操作で得られた湿気硬化組成物（固形分80%）100gに対し、酸化防止剤としてチヌビン292（日本チバガイギー（株）製）0.1g、およびUV吸収剤としてチヌビン900（日本チバガイギー（株）製）0.1gを加え、乾燥窒素下で十分攪拌し完全に溶解させ、得られた湿気硬化組成物より、実施例1と同様の操作で耐キシレンラビング性および接着性に優れた塗膜を鉄板上に得た。この鉄板上に塗布した塗膜の初期光沢値は、95%であった。また、この塗膜付きの鉄板についてサンシャインウエザオメーターによって耐候性試験を行ったところ、2000時間経過後の光沢値は82%であり、塗膜生成直後と耐候性試験2000時間経過後の色差は0.9であった。また、塗膜表面の形状は塗膜生成直後と大差なく、十分平滑であった。

#### 【0047】実施例8

実施例2と同様の操作で得られた湿気硬化組成物（固形分80%）100gに対し、実施例7と同様の酸化防止剤0.1g、およびUV吸収剤0.1gを加え、実施例7と同様の操作で得られた湿気硬化組成物より、実施例1と同様の操作で耐キシレンラビング性および接着性に優れた塗膜を鉄板上に得た。この鉄板上に塗布した塗膜の初期光沢値は、95%であった。また、この塗膜付きの鉄板についてサンシャインウエザオメーターによって耐候性試験を行ったところ、2000時間経過後の光沢値は82%であり、塗膜生成直後と耐候性試験2000時間経過後の色差は0.9であった。また、塗膜表面の形状は塗膜生成直後と大差なく、十分平滑であった。

#### 【0048】実施例9

実施例3と同様の操作で得られた湿気硬化組成物（固形分80%）100gに対し、実施例7と同様の酸化防止剤0.1g、およびUV吸収剤0.1gを加え、実施例7と同様の操作で得られた湿気硬化組成物より、実施例1と同様の操作で耐キシレンラビング性および接着性に優れた塗膜を鉄板上に得た。この鉄板上に塗布した塗膜の初期光沢値は、95%であった。また、この塗膜付きの鉄板についてサンシャインウエザオメーターによって耐候性試験を行ったところ、2000時間経過後の光沢値は82%であり、塗膜生成直後と耐候性試験2000時間経過後の色差は0.9であった。また、塗膜表面の形状は塗膜生成直後と大差なく、十分平滑であった。

#### 【0049】実施例10

実施例4と同様の操作で得られた湿気硬化組成物（固形分80%）100gに対し、実施例7と同様の酸化防止剤0.1g、およびUV吸収剤0.1gを加え、実施例7と同様の操作で得られた湿気硬化組成物より、実施例1と同様の操作で耐キシレンラビング性および接着性に優れた塗膜を鉄板上に得た。この鉄板上に塗布した塗膜の初期光沢値は、95%であった。また、この塗膜付きの鉄板についてサンシャインウエザオメーターによって耐候性試験を行ったところ、2000時間経過後の光沢値は82%であり、塗膜生成直後と耐候性試験2000時間経過後の色差は0.9であった。また、塗膜表面の形状は塗膜生成直後と大差なく、十分平滑であった。

#### 【0050】実施例11

実施例5と同様の操作で得られた湿気硬化組成物（固形分80%）100gに対し、実施例7と同様の酸化防止剤0.1g、およびUV吸収剤0.1gを加え、実施例7と同様の操作で得られた湿気硬化組成物より、実施例1と同様の操作で耐キシレンラビング性および接着性に優れた塗膜を鉄板上に得た。この鉄板上に塗布した塗膜の初期光沢値は、95%であった。また、この塗膜付きの鉄板についてサンシャインウエザオメーターによって耐候性試験を行ったところ、2000時間経過後の光沢値は82%であり、塗膜生成直後と耐候性試験2000時間経過後の色差は0.9であった。また、塗膜表面の形状は塗膜生成直後と大差なく、十分平滑であった。

#### 【0051】実施例12

実施例6と同様の操作で得られた湿気硬化組成物（固形分80%）100gに対し、実施例7と同様の酸化防止剤0.1g、およびUV吸収剤0.1gを加え、実施例7と同様の操作で得られた湿気硬化組成物より、実施例1と同様の操作で耐キシレンラビング性および接着性に優れた塗膜を鉄板上に得た。この鉄板上に塗布した塗膜の初期光沢値は、95%であった。また、この塗膜付きの鉄板についてサンシャインウエザオメーターによって耐候性試験を行ったところ、2000時間経過後の光沢値は82%であり、塗膜生成直後と耐候性試験2000時間経過後の色差は0.9であった。また、塗膜表面の

形状は塗膜生成直後と大差なく、十分平滑であった。

【0052】比較例1

ポリカプロラクトンを含むポリエステルエーテル系ウレタンプレポリマであるVESTICOAT UT880（ヒュールス社製、NCO含有量5.5重量%）70重量%キシレン溶液100重量部とVESTICOAT UT647（ヒュールス社製、NCO含有量5.5重量%）70重量%キシレン溶液44重量部をよく混合し、実施例1と同様の操作で耐キシレンラビング性および接着性に優れた塗膜を鉄板上に得た。この鉄板上に塗布した塗膜の初期光沢値は、95%であった。また、この塗膜付きの鉄板についてサンシャインウエザオメーターによって耐候性試験を行ったところ、1000時間経過後の光沢値は3%であり、塗膜生成直後と耐候性試験2000時間経過後の色差は20.0であった。また、塗膜表面にはひび割れや微細なくぼみ状の欠損が見られた。

【0053】比較例2

実施例1のポリカーボネートジオールに換えて、ポリカ

プロラクトンジオール（ダイセル化学工業（株）製、商品名“プラクセルCD-205”；分子量500）を100gを用いて、実施例1と同様の操作により湿気硬化性組成物および耐キシレンラビング性および接着性に優れた塗膜を鉄板上に得た。この鉄板上に塗布した塗膜の初期光沢値は、95%であった。しかし、この塗膜付きの鉄板についてサンシャインウエザオメーターによって耐候性試験を行ったところ、1000時間経過後の光沢値は40%であり、塗膜生成直後と耐候性試験1000時間経過後の色差は10.0であった。また、塗膜表面にはひび割れや微細なくぼみ状の欠損が見られた。

【0054】

【発明の効果】本発明の湿気硬化性組成物は、顔料の分散性、初期光沢、耐候性に優れるだけでなく、耐水性や長期の耐候性に優れており、塗料、接着剤、シーラント等に有用な湿気硬化性組成物であり、特に、耐久性、耐候性がよいので重防食塗料用途に適した硬化性組成物を提供する。